Schwermetallpolythionate und ihre Darstellung

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
genehmigt von der philosophischen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Vorgelegt von

Erich Christoph
aus Berlin-Charlottenburg

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1933

Tag der Promotion: 14. Oktober 1933

1 9 3 3

Leopold Voss in Leipzig

57 9

Referenten:

Prof. BODENSTEIN / Prof. SCHLENK

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Sonderabdruck
aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie
Band 213 (1933), Heft 3

Printed in Germany

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 168

In der Reihe der Polythionsäuren sind die Kalium- und Bariumsalze der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure in trockenem Zustande beständig und leicht löslich. Für ihre Herstellung gibt es brauchbare präparative Verfahren. Über die Salzbildung der Polythionsäuren mit Schwermetallen ist aber wenig und nicht recht Sicheres bekannt. Bei der Entdeckung der einzelnen Polythionsäuren wurden zwar Versuche zur Herstellung der Schwermetallsalze gemacht, aber wegen der außerordentlich großen Zersetzlichkeit dieser Verbindungen abgebrochen. Erst in neuerer Zeit hat man komplexe Schwermetallpolythionate dargestellt, aber einfache, beständige Salze hat man bisher bis auf zwei Ausnahmen — Co- und Ni-Tetrathionat — nicht erhalten können.[1])

[1]) Literaturübersicht:

Trithionate: Zn: M. J. Fordos u. A. Gélis, Compt. rend. **16** (1843), 1070; Pb: J. Fogh, Compt. rend. **110** (1890), 524; Cu: +G. T. Morgan u. F. H. Burstall, Journ. chem. Soc. (1) **1927**, 1262, 1268; +Ch. G. Katrakis u. I. G. Megalooikonomos, Prakt. d. Akad. Athen **4** (1929), 120.

Tetrathionate: Zn: +T. H. Curtius u. F. Henkel, Journ. prakt. Chem. (2) **37** (1888), 147; +F. Calzolari, Atti R. Accad. Lincei **24** (1915), 921; Pb: M. J. Fordos u. A. Gélis, Compt. rend. **15** (1842), 920; F. Kessler, Pogg. Ann. **74** (1848), 249; G. Chancel u. E. Diacon, Compt. rend. **56** (1863), 710; Mn: +T. H. Curtius, Journ. prakt. Chem. (2) **24** (1881), 239; +T. H. Curtius u. F. Henkel, Journ. prakt. Chem. (2) **37** (1888), 148; Ni: F. Kessler, Pogg. Ann. **74** (1848), 256; +F. Calzolari, Atti R. Accad. Lincei **24** (1915), 921; Co: F. Kessler, Pogg. Ann. **74** (1848), 256; Cu: F. Kessler, Pogg. Ann. **74** (1848), 256; G. Chancel u. E. Diacon, Compt. rend. **56** (1863), 710; +T. H. Curtius u. F. Henkel, Journ. prakt. Chem. (2) **37** (1888), 149; +F. Calzolari, Atti R. Accad. Lincei **24** (1915), 921; +G. T. Morgan u. F. H. Burstall, Journ. chem. Soc. (1) **1927**, 1262, 1268.

Pentathionate: Zn: H. Debus, Lieb. Ann. **244** (1888), 107; Pb: H. Wackenroder, Arch. Pharm. **47** (1846), 272; A. u. L. Lumière u. Seyewetz, Bull. Soc. Chem. (3) **27** (1902), 792; Cu: H. Debus, Lieb. Ann. **244** (1888), 108.

In der Übersicht sind komplexe oder saure Salze angekreuzt.

ZnS_5O_6 nach Risler-Beunat [Pogg. Ann. **116** (1862), 472] wird im Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. Bd. Zn, S. 243 fraglich angesehen. Die von den Autoren gemachte Annahme, daß bei der Einwirkung von Zn auf

Bei den Darstellungsversuchen der Schwermetallpolythionate hatte man stets eine große Unbeständigkeit der Salze beobachtet und beim Eindunsten der wäßrigen Lösungen oder beim Eindampfen auf dem Wasserbade nur Zersetzungsprodukte erhalten, während die Lösung schweflige Säure abgab. Unter den Zerfallsprodukten wurden Schwefel, Sulfid und Sulfat gefunden. In einzelnen Fällen war auch Thiosulfat vertreten.[1])

Der außerordentlich leichte Zerfall der Schwermetallpolythionate erscheint uns nicht absonderlich: Die Alkali- und Erdalkalipolythionate sind nur deshalb beständig, weil bei ihnen ein innermolekulares Gleichgewicht stabil ist. Die Schwermetallverbindungen haben dagegen in wäßriger Lösung das Bestreben, unlösliche Sulfide zu bilden. Daher wird infolge Störung des Gleichgewichtes ein von selbst zu Ende verlaufender Zerfall der Polythionate möglich. Ein solcher Zerfall ist natürlich in wäßriger Lösung begünstigt und findet oft noch im Kristall statt, falls er Kristallwasser enthält. Die bisher gemachten Erfahrungen bei der Darstellung von Schwermetallpolythionaten können diese Auffassung von der inneren Instabilität der Salze bestätigen. Verschiedentlich hat man deshalb versucht, die Instabilität dadurch zu vermeiden, daß man dem Kation die Sulfidbildungsmöglichkeit erschwerte, indem man als „Schutzkomplexbildner" Pyridin, Äthylendiamin und ähnliche Verbindungen einführte.[2])

Der Zerfall der Schwermetallpolythionate in wäßriger Lösung ist meist eine langsam verlaufende Reaktion. Wir haben deshalb versucht, bei der Darstellung das Wasser möglichst schnell zu entfernen. Dadurch gelang es, reine, normale Salze der Polythionsäure herzustellen.

I. Versuche zur Darstellung der Schwermetallpolythionate durch Umsatz der freien Polythionsäuren mit Schwermetallcarbonaten

Als geeignetster Weg erschien der Umsatz reiner freier Polythionsäuren mit Schwermetallcarbonaten.

H_2SO_3 Pentathionsäure entsteht, ist heute längst widerlegt. Man hat gar nicht versucht, das Salz darzustellen.

ZnS_4O_6 ist im Gmelin-Kraut l. c. nach Henderson u. Weiser, Journ. Am. chem. Soc. **35** (1913), 239 als dargestellt angegeben. Davon ist aber in der Arbeit nichts zu finden.

[1]) H. Debus, Lieb. Ann. **244** (1888), 76.

[2]) G. T. Morgan u. F. H. Burstall, Journ. chem. Soc. (1) **1927**, 1262, 1268; F. Calzolari, Atti R. Accad. Lincei **24** (1915), 921.

Zur Gewinnung der freien Säuren wurden die Kaliumsalze der Polythionsäuren mit Weinsäure umgesetzt und zur Abscheidung des Weinsteins Alkohol hinzugegeben. Da aber die so erhaltenen Säuren noch stets etwas Weinstein gelöst enthielten, traten Schwierigkeiten auf. Späterhin wurden Bariumpolythionate[1]) mit Schwefelsäure umgesetzt. Das hat den Vorzug, daß das ausgefallene Bariumsulfat sofort abfiltriert werden kann und die Säuren weniger zerfallen sind. Die freien Polythionsäuren wurden dann mit Schwermetallcarbonaten neutralisiert. Jedoch war der Umsatz bei der Tri- und Tetrathionsäure wenig ergiebig, da die Säuren bei der Neutralisation teilweise unter Sulfatbildung zerfielen. Besonders Pentathionsäure zersetzte sich sofort unter Schwefelabscheidung. Die Versuche mit Hilfe der Carbonate zu Schwermetallpolythionaten zu gelangen, wurden deshalb als wenig erfolgversprechend abgebrochen.

II. Versuche zur Darstellung der Schwermetallpolythionate durch Umsatz der freien Polythionsäuren mit Schwermetallacetaten

Es wurde sodann versucht, durch Umsatz von Schwermetallacetaten mit den freien Polythionsäuren die Schwermetallpolythionate zu erhalten und damit ein Weg eingeschlagen, den schon Debus gegangen ist.[2]) Debus hatte freie Pentathionsäure[3]) mit Zink- und Kupferacetat umgesetzt, aber seine Präparate blieben wasserhaltig, zersetzten sich schnell unter Abgabe von SO_2 und wurden sulfathaltig. Unsere Versuche ergaben ebenfalls wenig brauchbare Resultate, denn an den erhaltenen, teilweise zersetzten Produkten ließ sich wenig über die Eigenschaften der Schwermetallpolythionate aussagen.

---

[1]) Vgl. Anmerkung 2 auf S. 4.

[2]) H. Debus, l. c.

[3]) Eine nach Raschig (Schwefel- und Stickstoffstudien S. 273) hergestellte Säure ist für die Versuche nicht zu verwenden, denn die etwa 60%ige Säure erstarrte uns sonderbarerweise beim Unterbrechen des Eindampfens des öfteren zu einem festen Kristallbrei durch noch darin befindliches $Na_2S_5O_6$. Bei 500 g $Na_2S_2O_3$ als Ausgangsmaterial kann man nach Versetzen der konzentrierten eingeengten Säure mit dem doppelten Volumen Alkohol etwa 25 g sehr reines $Na_2S_5O_6 \cdot 3H_2O$ gewinnen, das nach gutem Auswaschen mit Alkohol und Äther über Paraffinöl und $CaCl_2$ fast unbegrenzt haltbar ist, im Gegensatz zu der Beobachtung Raschigs. Setzt man zu dem Alkohol-Säuregemisch die gleiche Menge Äther, so fällt über Nacht in der Kälte nochmals eine erhebliche Menge Salz, die neben Pentathionat etwas Tetrathionat und Sulfat enthält. Die vom Äther befreite Säure enthält praktisch kein Na-Salz mehr und ist dann zu Versuchen zu verwenden.

III. Darstellungsmethode der Schwermetallpolythionate aus den Kaliumpolythionaten durch Umsatz mit Schwermetallperchloraten

Da die bisher angewandten Methoden nicht zum Ziele führten, wurden Kaliumpolythionate mit Schwermetallperchloraten[1]) umgesetzt nach:

$$K_2S_nO_6 + Me(ClO_4)_2 = MeS_nO_6 + 2KClO_4$$

Das Darstellungsverfahren erwies sich als brauchbar, zumal die Schwermetallperchlorate leicht löslich sind. Damit war ein Verfahren gefunden, das wegen seiner Schnelligkeit gestattet, beliebig oft beliebig große Mengen der Schwermetallpolythionate in reinem Zustand herzustellen.[2])

Allgemeines: Beim Umsatz von Kaliumpolythionaten mit Schwermetallperchlorat in konzentrierter, eiskalter, wäßriger Lösung fällt Kaliumperchlorat zum größten Teil aus und in der Lösung verbleibt nur das Schwermetallpolythionat. Zwecks vollständiger Entfernung des Wassers, das nach unseren Versuchen an festen Salzen stets Zersetzungserscheinungen einleitete, wurde die vom $KClO_4$ abfiltrierte Reaktionslösung im Vakuum möglichst schnell zur Trockne eingedampft und der feuchte Rückstand mit einem Lösungsmittel versetzt, das imstande sein sollte, den letzten Rest des verbliebenen Wassers aufzunehmen. Bei einzelnen Schwermetallpolythionaten war leider die Zersetzungsgeschwindigkeit größer als die Geschwindigkeit, mit der das Wasser entfernt werden konnte. Bei der Verwendung von Alkohol wurde die Beobachtung gemacht, daß der unlösliche Rückstand nur geringe Mengen von nicht umgesetztem Kaliumpolythionat, Sulfat und etwas gelöst gewesenes Kaliumperchlorat enthielt. Das gesuchte Schwermetallpolythionat war dagegen vollständig in den Alkohol gegangen.

---

[1]) Die Perchlorate wurden durch Auflösen von Carbonaten in 20%iger $HClO_4$ und Einengen der Lösungen bis zu beginnenden Kristallisation hergestellt. Nur zur Darstellung von $BiO \cdot ClO_4 \cdot H_2O$ wurde Wismuthydroxyd in $HClO_4$ eingetragen und die Lösung eingedampft. Auf diese Art wurden die Perchlorate von Ni, Co, Mn, Zn, Cu, Ag und Ba dargestellt. Statt der Perchlorate Silicofluoride für den Umsatz zu verwenden, war wegen des Auftretens von Flußsäure und Kieselsäure nicht zweckmäßig.

[2]) Auch Bariumpolythionate wurden durch Umsetzen von Kaliumpolythionaten mit Bariumperchlorat dargestellt. Dieses Verfahren ist einfacher als die bisher üblichen. Die Bariumpolythionate wurden durch Alkohol oder Aceton aus ihren wäßrigen Lösungen gefällt und durch Umfällen von mitgerissenem $KClO_4$ befreit. Die reinen Bariumpolythionate sind leicht lösliche und in trockenem Zustande lange Zeit beständige Verbindungen.

Dieses überraschende Verhalten beim Lösen zeitigte die Feststellung, daß alle Schwermetallpolythionate in Aceton, Acetophenon, Essigester und Acetessigester löslich sind.

Zur Reindarstellung der Schwermetallpolythionate in fester Form wurde versucht, die alkoholischen Lösungen mit Äther zu fällen, aber durch mitgerissenes Wasser wurden nur Körper von ölartiger Beschaffenheit erhalten. Mit wasserfreiem Benzol trat derselbe Erfolg ein. Der Gang der Gewinnung wurde deswegen etwas anders gestaltet. Die vom unlöslichen Eindampfrückstand abfiltrierte alkoholische Lösung wurde im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei festes Schwermetallpolythionat im Destillationskolben zurückblieb und mechanisch daraus entfernt wurde. Das hat den Vorzug, daß man das Schwermetallpolythionat nicht in öliger, sondern gleich in fester Form erhält. Die Reste von Alkohol wurden mit Äther entfernt. Doch waren die Polythionate z. T. so schnell zersetzlich, daß es ratsam war, die alkoholische Lösung zwecks Ausfällung der Salze in Benzol zu filtrieren. Die dabei erhaltenen Produkte ließen sich dann durch Zerreiben unter oft gewechseltem, absolutem Äther langsam zu den festen Salzen entwässern. Die ätherfeuchten Schwermetallpolythionate werden im Vakuum über Paraffinöl und Chlorcalcium trocken und ätherfrei.

Die meisten Salze enthalten Kristallwasser, mit Ausnahme der komplexen Salze und der Wismutsalze. Den Kristallwassergehalt zu bestimmen, bereitete Schwierigkeiten, weil in nichtwäßrigen Lösungsmitteln gearbeitet wurde und an die Stelle des Kristallwassers z. T. Kristallalkohol getreten war. Errechnete man z. B. aus den gefundenen Metall- und Schwefelwerten den Kristallwassergehalt, so kam man zu schwankenden Werten, die nicht eindeutig die Zahl der Mole Kristallwasser ergaben. Versuchte man die Salze vorsichtig in der Trockenpistole im Vakuum bei etwas höherer Temperatur zu entwässern, so trat eigentlich immer, und zwar besonders bei den Pentathionaten, Zerfall ein, denn die Salze waren nicht mehr völlig alkohollöslich. Andererseits störte die Hygroskopizität, denn es war schwer, einwandfreie Einwaagen vorzunehmen, und man mußte stets beginnende Zersetzung befürchten. Von der Angabe des Kristallwassers wird deshalb abgesehen. Ist Kristallwasser trotzdem angegeben, so ist die Angabe nur mit Vorbehalt aufzunehmen.

Eindeutig wiesen aber die chemischen Reaktionen der einzelnen polythionsauren Salze darauf hin, daß man reine Verbindungen der

Tri-, Tetra- oder Pentathionsäure in den Händen hatte. Mercuronitrat war ein sehr nützliches und empfindliches Reagens bei der Prüfung von Tetra- und Pentathionaten auf Reinheit, d. h. auf Abwesenheit von Trithionat und Thiosulfat. Die quantitative Analyse ergab durch die Bestimmung des Verhältnisses Me : S die Bestätigung, daß die gesuchte Verbindung vorlag. Deshalb konnten die störenden hygroskopischen Eigenschaften der Salze umgangen werden, weil ätherfeuchte Präparate oder auch Lösungen der Salze zur Analyse kommen konnten. Aus diesem Grunde sind bei der Beschreibung der Salze nur die eindeutigen chemischen Eigenschaften zur Charakteristik und das Verhältnis Me : S angegeben, aus denen sich ergibt, daß das gesuchte Salz vorliegt.

Einige Salze gingen trotz guter Trocknung bei der Untersuchung in Zersetzung über, die dadurch in Erscheinung trat, daß sich das Salz durch ausgeschiedenes Metallsulfid oder Schwefel verfärbte, während Sulfat und SO_2[1]) auftraten. Wegen Unlöslichkeit der Zerfallsprodukte (Sulfat z. B.) in organischen Lösungsmitteln war es leicht, beginnende Zersetzung zeigende Präparate zu reinigen. Dazu wurden die Salze wieder in Alkohol oder Aceton gelöst, der Rückstand abfiltriert und die Lösung wie die eines neu dargestellten Salzes weiterbehandelt.

Die Eigenschaft der Schwermetallpolythionate auch in anderen Lösungsmitteln als Alkohol löslich zu sein, war von erheblicher Bedeutung, da bei den Tetrathionaten die Feststellung gemacht wurde, daß sie Alkohol gegenüber große Empfindlichkeit besitzen und leicht zerfallen. Das zeigte sich daran, daß die erhaltenen Salze stets eine dunkle Fällung mit Mercuronitratlösung ergaben, statt der für Tetrathionate charakteristischen rein gelben Fällung. Für die präparative Darstellung der Tetrathionate wurde deshalb Aceton als Lösungsmittel genommen, zumal es leichter als Alkohol in wasserfreiem Zustande zu erhalten ist. Dadurch wird das Entwässern der reinen Schwermetallpolythionate unter Äther bedeutend erleichtert. Nur in Fällen, in denen mit Aceton Zersetzungserscheinungen eintraten, wurde Alkohol als Lösungsmittel angewandt.

Das Eindampfen der Reaktionslösungen geschah durchweg bei 27° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unter guter Kühlung der Vorlage. Bei höheren Temperaturen trat leicht Zersetzung auf. Beispielsweise gaben bei 37° eingedampfte Schwermetalltetrathionate mit Mercuro-

[1]) SO_2 bemerkt man beim Öffnen der zur Aufbewahrung dienenden Exsikkatoren.

nitratlösung statt des gelben Niederschlages einen schwarzen, also ein Zeichen dafür, daß sich Trithionat oder Thiosulfat gebildet hatte.

Daher wurden auch die alkoholischen oder acetonhaltigen Lösungen bei 27° eingedampft, obwohl meist festgestellt werden konnte, daß selbst bis 37° kaum eine nennenswerte Zersetzung auftrat.

Aus den bekannten Darstellungsverfahren der Kaliumpolythionate ist zu ersehen, daß Penta- und Tetrathionate im sauren und neutralen Gebiet beständig sind, Trithionate dagegen nur im neutralen Gebiet. Gegen Alkali sind alle Polythionate empfindlich und zerfallen unter Thiosulfatbildung.[1])

Dieses sehr unterschiedliche Verhalten der Salze der drei Polythionsäuren ergab die nötigen Hinweise für die Darstellung der Schwermetallpolythionate.

Bei der Herstellung der Penta- und Tetrathionate war demnach das Auftreten von Alkalität zu verhindern, während hingegen eine geringe Acidität ohne Schaden war. Eine geringe Acidität erhöht sogar die Haltbarkeit der Pentathionate, wie schon Debus gezeigt hat.[2]) Bei den Trithionaten mußte die geringste Acidität der Lösung vermieden werden und die bei dem langsamen Zerfall der Trithionsäure zu Schwefel und SO_2 gleichzeitig entstehende Schwefelsäure sofort neutralisiert werden.

Da Penta- und Tetrathionsäure wie Schwefelsäure starke Säuren sind, lag wegen der Beständigkeit der Penta- und Tetrathionate auf saurem Gebiete die Vermutung nahe, daß es von den beiden Säuren beständige saure Salze, analog denen der Schwefelsäure, geben müßte. Von der Trithionsäure ist nicht anzunehmen, daß sie saure Salze zu bilden vermag, da sie selbst nicht beständig ist. Curtius und Henkel[3]) haben schon versucht, saure Salze der Tetrathionsäure darzustellen. Sie werden aber als zweifelhaft angesehen.[4])

Es gelang uns, saure und normale Salze der Penta- und Tetrathionsäure herzustellen. Die Salze waren nur in völlig trockenem Zustande beständig. Bei Gegenwart von geringen Feuchtigkeitsmengen zerfielen sie schnell.

Die Schwermetallpolythionate haben alle die dem Metallion eigene Färbung und sind unterschiedlich von anderen Schwermetallsalzen außerordentlich leicht löslich und hygroskopisch, was in der

---

[1]) F. Raschig, Schwefel und Stickstoffstudien, S. 273ff.

[2]) H. Debus, Lieb. Ann. 244 (1888), 98.

[3]) T. H. Curtius u. F. Henkel, l. c.

[4]) Gmelin-Kraut, Handb. d. Chem. Band Zink, S. 243.

Löslichkeit der Salze in Alkohol, Aceton, Acetophenon und verschiedenen Estern zum Ausdruck kommt. Die basischen Wismutpolythionate verhielten sich abweichend. Sie waren in organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die von uns dargestellten Penta- und Tetrathionate ergaben mit Mercuronitratlösung rein gelbe Niederschläge, also ein Zeichen, daß die Salze unzersetzt waren und weder Trithionat noch Thiosulfat enthielten, da diese Verbindungen mit Mercuronitratlösung eine schwarze Fällung verursacht hätten.

Die einzelnen Schwermetallpolythionate

Salze der Penthathionsäure]

(als Beispiele Salze des Cu, Co, Ni, Mn, Ag, Bi)

Kupferpentathionat

Schon Debus (l. c.) hatte versucht, Kupferpentathionat herzustellen, das er aber wegen großer Zersetzlichkeit nicht in beständiger Form erhalten konnte. Unter schneller Entfernung des Wassers gelang es uns, ein für einige Zeit haltbares Präparat als wohldefiniertes, festes Salz von schwach hellblauer Farbe herzustellen.

7,7 g $Cu(ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$ und 7,0 g $K_2S_5O_6$ wurden in wäßriger Lösung zusammengegossen. Die abfiltrierte Lösung wurde eingedampft und der Rückstand mit Alkohol herausgelöst. Aceton konnte nicht zum Lösen genommen werden, weil sich das Kupferpentathionat sofort unter Abscheidung eines braunen Niederschlages zersetzte. Die von unlöslichem Rückstand abfiltrierte alkoholische Lösung wurde wegen der leichten Zersetzlichkeit statt des abermaligen Eindampfens in wasserfreies Benzol gegossen, in dem sich das Kupferpentathionat als dickes, dunkelblaues Öl absetzte, das an der Luft zu einer Kristallmasse erstarrte. Ein Versuch, das Öl unter Benzol durch schwaches Erwärmen zu entwässern, schlug fehl, da es sich unter Schwarzfärbung zersetzte. Das Öl wurde deshalb unter absolutem Äther zerrieben, wobei es langsam zähflüssig wurde und schließlich zu einer hellblauen Paste erstarrte, die sich nach weiterem Zerreiben zu einem staubförmig aufwirbelbaren, sehr feinen und schwach hellblau gefärbten Pulver entwässern ließ.

Das Salz löst sich in Alkohol und Wasser klar auf. Die wäßrige Lösung verändert sich beim Ansäuern zuerst nicht, beginnt aber nach einiger Zeit durch den Zerfall der in Freiheit gesetzten Pentathionsäure etwas Schwefel auszuscheiden. Beim Erhitzen tritt braunschwarze Fällung durch Sulfidabscheidung auf. Mercuronitratlösung

verursacht einen rein gelben Niederschlag. Natronlauge fällt Kupferhydroxyd aus unter gleichzeitiger Schwefelabscheidung. Nach den Reaktionen lag reines Kupferpentathionat vor. Eine Analyse des unzersetzten, ätherfeuchten Salzes ergab als Verhältnis von

$$Cu : S = 1 : 5{,}05$$

Kupferpentathionat ist zersetzlich. Nach 5—6 Stunden tritt langsamer Zerfall ein, der sich unter Verfärbung des Salzes bemerkbar macht. Die blaue Farbe geht dabei von blau, grün, gelb in braunschwarz über. Gleichzeitig tritt beim Aufbewahren im Exsikkator der Geruch von SO_2 auf. Im Zersetzungsrückstand ist nach einem Tage neben Sulfid, Sulfat und Schwefel noch unzersetztes Pentathionat nachweisbar. Dieser Zerfall des Kupferpentathionats trat auch im Vakuum über Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd ein, ohne daß er jemals aufzuhalten war.

Ganz im Gegensatz zu den Eigenschaften des festen Salzes stehen die Eigenschaften der wäßrigen Lösung des Kupferpentathionats. Es ist äußerst bemerkenswert, daß die wäßrige Lösung des Salzes beständig ist. Das feste Salz ist als solches nach unserer Meinung deshalb nicht beständig, weil im Kupferpentathionatmolekül ein vorhandenes Gleichgewicht durch das Ausfallen des Sulfides gestört wird. In verdünnter wäßriger Lösung scheint dagegen das Wasser durch Einlagerung in das Molekül Schutzwirkungen auszuüben. Die Stabilität wäre also durch ein komplexes Anion bedingt, in dem das Wasser der Komplexbildner sein würde.

Beispiel: Eine aus Kupferperchlorat und Kaliumpentathionat in den schon angegebenen Mengen erhaltene wäßrige Lösung des Salzes wurde in einem kleinen offenen Becherglase einige Tage sich selbst überlassen und war nach 3 Tagen noch vollkommen unzersetzt. Es hatte sich kein Niederschlag abgesetzt, und die blaue Lösung zeigte keine Trübung. Nur am Rande des Becherglases war etwas Kupferpentathionat auskristallisiert und hatte sich unter Braunfärbung zersetzt. Die wäßrige Lösung gab reine Pentathionatreaktionen und enthielt wenig Sulfat. Schwefelwasserstoff fällte alles Kupfer als Sulfid aus.

Wegen der Unbeständigkeit der festen Kupferpolythionate hat man versucht, komplexe, beständige Salze darzustellen, wobei als „Schutzkomplexbildner" Äthylendiamin, Pyridin und ähnliche Verbindungen angewandt wurden.[1]) Bei den Pentathionaten waren diese

[1]) G. T. Morgan u. F. H. Burstall, F. Calzolari, l. c.

Versuche aber stets erfolglos, weil die Pentathionate durch die Alkalität der angewandten Verbindungen sofort unter Schwefelabscheidung zerfielen.

Kobaltpentathionat

Zur Darstellung des Salzes wurden 5,7 g $Co(ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$ und 5,0 g $K_2S_5O_6$ in wenig eiskaltem Wasser gelöst und die Lösungen zusammengegossen. Der nach dem Filtrieren und Eindampfen erhaltene Rückstand wurde mit Alkohol herausgelöst und nach abermaligem Filtrieren der Alkohol im Vakuum verdampft. Das erhaltene Kobaltpentathionat ließ sich unter Äther vollständig entwässern und verwandelte sich in ein feines, rosafarbenes Pulver, das im Vakuum über Paraffinöl und Chlorcalcium aufbewahrt werden kann. Kobaltpentathionat ist in trockenem Zustande beständig, gibt mit Mercuronitratlösung einen rein gelben Niederschlag. In Wasser und Alkohol ist das Salz klar löslich. Beim Kochen der wäßrigen Lösung tritt Schwefelausscheidung ein. Durch Natronlauge wird ein blauer Niederschlag unter gleichzeitiger Schwefelausscheidung gefällt. In flüssiger schwefliger Säure ist das Salz unlöslich. Die Analyse berechnet auf $CoS_5O_6 \cdot 6H_2O$ ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
Co	13,61%	13,93%
S	38,35%	37,85%

Co : S = 1 : 5,18

Nickelpentathionat

Zur Darstellung des Salzes wurde von 7,5 g $Ni(ClO_4) \cdot 7H_2O$ und 7,0 g $K_2S_5O_6$ ausgegangen und genau wie beim Kobaltpentathionat weiter verfahren. Das aus der alkoholischen Lösung erhaltene Nickelpentathionat läßt sich unter absolutem Äther zu einem feinen hellgrünen Pulver entwässern, das alle Pentathionatreaktionen gab und sich wie Kobaltpentathionat verhielt. In trockenem Zustande ist das Salz beständig. Die Analyse berechnet auf $NiS_5O_6 \cdot 7H_2O$ ergab:

	Gefunden:	Berechnet:
Ni	13,32%	13,30%
S	36,50%	36,34%

Demnach ein Verhältnis Ni : S = 1 : 5,09.

Silberpentathionat

Vom Silberpentathionat war von vornherein anzunehmen, daß es eine sehr unbeständige Verbindung sein würde, da bekanntlich

ammoniakalische Silbernitratlösung mit Pentathionaten eine Braunfärbung verursacht. Trotzdem versuchten wir ein Silberpentathionat darzustellen. 4,1 g $AgClO_4$ und 3,3 g $K_2S_5O_6$ wurden in der gerade ausreichenden Menge kalten Wassers gelöst und die Lösungen zusammengegossen. Es fiel sofort ein voluminöser, hellorangegelber Niederschlag aus, der in wenigen Sekunden über hellbraun, dunkelbraun in schwarz überging. Bei Ausschluß des Tageslichts trat dieselbe Erscheinung ein. Die überstehende Lösung des zersetzten Silberpentathionats reagierte schwefelsauer. Nach der Neutralisation der freien Säure wurde der Niederschlag mit Kaliumcyanid digeriert. Es blieb nur das ausgefallene Kaliumperchlorat zurück.

Wir versuchten ferner, Silberpentathionat aus freier 60%iger Pentathionsäure durch Umsatz mit Silberacetat zu gewinnen. Beim Versetzen der Säure mit dem Acetat fiel sofort ein schwarzer Niederschlag von Silbersulfid aus. Silberpentathionat ist also in wäßriger Lösung nicht beständig.

Manganpentathionat

7,2 g $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und 7,0 g $K_2S_5O_6$ wurden in wenig Wasser gelöst und die Lösungen zusammengegossen. Das feste Salz wurde mit Alkohol gelöst und der Eindampfrückstand der alkoholischen Lösung noch verschiedene Male mit absolutem Äther behandelt, wobei sich das Manganpentathionat zu einem feinpulvrigen, hellrosafarbenen Salz entwässern ließ. Nach dem Aufbewahren über flüssigem Paraffin im Vakuum war es vollkommen geruchfrei und beständig. Es gab reine Pentathionatreaktionen. In Wasser und Alkohol war das Salz klar löslich.

Die Analyse, berechnet auf $MnS_5O_6 \cdot 7H_2O$, ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Mn	12,56%	12,61%
S	36,66%	39,26%

also Mn : S = 1 : 5,2.

Zinkpentathionat

Debus (l. c.) hatte das Salz darzustellen versucht. Er erhielt einen Körper von porzellanartiger Beschaffenheit, der zwar das gesuchte Pentathionat enthielt, aber nach kurzer Zeit zerfallen war. Es wurden nach unserem Verfahren 7,0 g $K_2S_5O_6$ und 7,4 g $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in wenig eiskaltem Wasser aufgelöst und die Lösungen zusammengegossen. Der Eindampfrückstand wurde mit Alkohol ausgezogen und die Lösung nach dem Filtrieren wieder eingedampft.

Das erhaltene, noch etwas feuchte Zinkpentathionat ließ sich unter absolutem Äther vollkommen entwässern und vom Alkohol befreien. Es war ein weißes, staubtrockenes Salz, das nach Aufbewahren über Paraffinöl im Vakuum geruchlos wurde. Zinkpentathionat ist in trockenem Zustand beständig. Bei Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren zerfällt es schnell unter Abgabe von schwefliger Säure. Im Zersetzungsrückstand ist Sulfat nachzuweisen. In Alkohol und Wasser ist das Salz klar löslich und gibt die normalen Pentathionatreaktionen. In flüssiger schwefliger Säure ist es unlöslich. Die Analyse, berechnet auf $ZnS_5O_6 \cdot 6H_2O$, ergibt:

	Berechnet:	Gefunden:
Zn	15,21%	15,31%
S	39,18%	37,38%

Verhältnis Zn : S = 1 : 5,2.

Saures Zinkpentathionat

Wegen der Beständigkeit der Pentathionate auf saurem Gebiete lag die Vermutung vor, daß es beständige, saure Pentathionate geben müßte. Wir versuchten daher, saures Zinkpentathionat darzustellen, was auch gelungen ist.

Aus 13,5 g $K_2S_5O_6$ und 6,0 g Weinsäure wurde eine wäßrige Lösung von Pentathionsäure und $K_2S_5O_6$ hergestellt, die vom ausgefallenen Weinstein abgesaugt und mit 7,4 g $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ versetzt wurde. Die abfiltrierte Lösung wurde erst bei 37°, dann bei 34° im Vakuum eingedampft, der feste Rückstand mit Alkohol behandelt und die alkoholische Lösung nach Filtration sofort in einen großen Überschuß von Benzol filtriert, aus dem das saure Zinkpentathionat als weißes Öl ausfiel, das an der Luft unter Kristallbildung erstarrte. Unter absolutem Äther ließ sich das Öl zu einem schneeweißen Pulver entwässern. Die qualitative Untersuchung ergab die Abwesenheit von Sulfat. In Alkohol und Wasser ist das Salz leicht löslich. Mercuronitratlösung verursachte in der wäßrigen Lösung einen rein gelben Niederschlag. Natronlauge fällte Zinkhydroxyd unter gleichzeitiger Schwefelausfällung und Sulfatbildung. In absolut trockenem Zustande ist saures Zinkpentathionat haltbar, während es bei Gegenwart von Feuchtigkeit sich unter Gelbfärbung, verursacht durch Schwefelbildung, zersetzt. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Die Analyse des ätherfeuchten Salzes ergab ein Verhältnis:

Zn : S = 1 : 9,62.

Wismutpentathionat

Wismutpentathionat ist wie Silberpentathionat eine leicht zersetzliche Verbindung, so daß es nicht gelungen ist, das Salz in fester Form zu erhalten. Der Versuch, es aus basischem Wismutperchlorat durch Umsatz mit Kaliumpentathionat unter Zusatz freier Pentathionsäure zu erhalten, schlug fehl, da sich der ausgefallene Niederschlag sofort unter Braunfärbung zersetzte. Es hatte sich Wismutsulfid abgeschieden. Deshalb wurde versucht, Wismutpentathionat durch Umsatz 60%iger Pentathionsäure mit Wismutacetat[1]) darzustellen. Der Umsatz ergab jedoch ebenfalls eine braune Fällung. Die Zersetzung des entstandenen Wismutpentathionates wurde also durch den Wassergehalt der Säure herbeigeführt. Daher wurde die Pentathionsäure durch Eisessig und Essigsäureanhydrid entwässert. Beim Zusetzen des Anhydrids erwärmte sich die Säure und mußte stark gekühlt werden, weil sonst Schwefelausscheidung eintrat. Diese Behandlung der Pentathionsäure wurde so lange fortgesetzt, bis bei erneutem Zusatz von Anhydrid keine Erwärmung mehr eintrat. Zu dieser Pentathionsäure wurde nun Wismutacetat gegeben, das sich darin klar auflöste. In einem verschlossenen Kolben war die Lösung beständig. An der Luft zerfiel sie jedoch wieder durch Feuchtigkeitsspuren unter Wismutsulfidabscheidung.

Salze der Tetrathionsäure

(als Beispiele Salze des Cu, Ni, Co, Zn, Mn, Ag, Bi)

Allgemeines: Die Schwermetalltetrathionate zeigen Alkohol gegenüber eine große Empfindlichkeit, die sich dadurch kenntlich macht, daß die mit Alkohol bei der Darstellung behandelten Salze mit Mercuronitratlösung statt der gelben, für Tetrathionate charakteristischen Fällung einen schwarzen Niederschlag geben, wie ihn Trithionate und Thiosulfate verursachen. Sehr empfindlich waren die Tetrathionate gegen höhere Temperaturen beim Eindampfen ihrer wäßrigen Lösungen. Es wurde deshalb als Lösungsmittel für die Tetrathionate Aceton verwandt.

Soweit es gelungen ist, Tetrathionate zu erhalten, waren es feste Körper. Sie gaben alle charakteristischen Reaktionen der Tetrathionate. In trockenem Zustand waren die Salze beständig. Bei Gegenwart von Feuchtigkeit zerfielen sie jedoch schnell unter Abgabe von schwefliger Säure. Im Rückstand war dann neben freiem Schwefel auch Sulfat nachzuweisen. Die sauren Salze waren beständiger als

[1]) Herstellung nach Vanino, Mussgnug, Arch. Pharm. 257 (1919), 269.

die normalen. Sie vertrugen höhere Temperaturen beim Eindampfen und zersetzten sich mit Alkohol nicht so schnell wie die normalen Salze.

Kupfertetrathionat

Reines Kupfertetrathionat ist verschiedentlich darzustellen versucht worden. Es zersetzten sich aber bereits die wäßrigen Lösungen unter Abscheidung eines braunen Körpers.[1]) Wenn es gelang, feste Produkte zu erhalten, waren sie so schnell zersetzlich, daß eine Analyse nie angefertigt werden konnte.[2]) Uns ist die Reindarstellung des Kupfertetrathionates in fester, allerdings auch nicht lange beständiger Form geglückt.

11,6 g $Cu(ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$ und 9,0 g Kaliumtetrathionat wurden in wäßriger Lösung zusammengegossen. Der nach dem Filtrieren und Eindampfen erhaltene feste Rückstand wurde mit Aceton herausgelöst und in absolutes Benzol filtriert, in dem sich das Kupfertetrathionat als schwerflüssiges, dunkelblaues Öl abschied, das an der Luft zu einem Kristallbrei erstarrte. Unter oft gewechseltem wasserfreiem Äther ließ sich das Öl zu einem feinen, hellblauen Pulver entwässern, das im Vakuum über Paraffinöl und Chlorcalcium schnell vom Äther befreit wurde.

Kupfertetrathionat ist in Wasser, Aceton, Essigester und Acetessigester leicht löslich. Die esterischen Lösungen des Salzes scheiden nach kurzer Zeit einen braunen Niederschlag ab. Gleichzeitig tritt der Geruch der Thioester auf.

Die wäßrige Lösung verändert sich beim Ansäuern nicht. Beim Kochen zersetzt sie sich unter Abscheidung von Kupfersulfid. Natronlauge fällt alles Kupfer als Hydroxyd aus und Mercuronitratlösung verursacht einen rein gelben Niederschlag. Eine von dem noch vollkommen unzersetzten, aber noch ätherfeuchten Kupfertetrathionat ausgeführte Analyse ergab ein Verhältnis Cu : S = 1 : 4,11.

Es lag nach den Reaktionen und dem analytischen Befund ein reines CuS_4O_6 vor.

Das an der Luft zu einer blauen Kristallmasse erstarrte Öl war ebenso wie das feste Salz nicht lange beständig und zerfiel nach 6 Stunden unter Verfärbung in braunschwarz und Abgabe schwefliger Säure. Aus dem Zersetzungsrückstand des Kupfertetrathionates war mit Wasser Sulfat herauszuwaschen. Das zurückbleibende braune Pulver ergab bei der Analyse ein Atomverhältnis von Kupfer zu

[1]) F. Kessler, Pogg. Ann. **74** (1848), 256.

[2]) T. H. Curtius u. F. Henkel, Journ. prakt. Chem. (2) **37** (1888), 149.

Schwefel wie 1 : 1, war also Kupfersulfid. Die blauen aus dem Öl erhaltenen Kristalle zersetzten sich ebenso wie das feste Salz bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade zu einer blauschwarzen Masse.

Am Kupfertetrathionat konnte wie am Kupferpentathionat die interessante Beobachtung gemacht werden, daß die wäßrige Lösung des reinen Salzes im Gegensatz zum festen Salz beständig ist. Beispiel: Es wurde eine wäßrige Lösung des reinen Salzes hergestellt und in einem offenen Becherglase sich selbst überlassen. Nach einigen Wochen war die Lösung immer noch klar blau, hatte keinen Niederschlag abgesetzt und gab mit Mercuronitratlösung eine rein gelbe Färbung, also ein Zeichen, daß kein anderes Polythionat vorliegen konnte, da Trithionat oder Thiosulfat, die als Zersetzungsprodukte hätten in Frage kommen können, schwarze Niederschläge verursachen. In der Lösung war wenig Sulfat nachzuweisen, Schwefelwasserstoff fällte alles Kupfer als Sulfid aus.

Kupfer-diäthylendiamin-tetrathionat

In komplexer Form ist Kupfertetrathionat haltbar, wie Untersuchungen von Morgan und Burstall und Calzolari gezeigt haben.[1]) Durch die Einführung von Äthylendiamin und ähnlicher Verbindungen wird dem Kation die Sulfidbildungsmöglichkeit erschwert und eine beständige Verbindung erhalten. Zur Darstellung des komplexen Kupfertetrathionates haben Morgan und Burstall das Salz aus seiner wäßrigen Lösung durch Alkoholzusatz ausgefällt. Es ist uns aber nicht möglich, durch Alkoholzusatz zur Reaktionslösung ein unzersetztes Kupferdiäthylendiamintetrathionat zu erhalten.

Beispiel: 4,0 g Kupferperchlorat und 3,2 g Kaliumtetrathionat wurden in wäßriger Lösung zusammengegossen. Zu der vom ausgefallenen $KClO_4$ abgesaugten Lösung wurden unter Umrühren 16 g einer 10%igen, wäßrigen Äthylendiaminlösung gegeben und zur Ausfällung des Tetrathionates Alkohol zugesetzt. Die ausgefallenen violetten Kristallnadeln wurden abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachgewaschen. Die wäßrige Lösung der Kristalle hellte sich beim Ansäuern von intensiv violett zu grünblau auf, gab mit Mercuronitrat in schwach salpetersaurer Lösung eine schwarze Fällung und entfärbte Jod. Sulfat war stark nachweisbar. Der erhaltene Niederschlag bestand demnach aus Thiosulfat und Sulfat.

[1]) G. T. Morgan u. F. H. Burstall, Calzolari, l. c.

Es lag kein reines Produkt vor. Nun wurde der Versuch noch einmal mit denselben Mengen angesetzt, aber das Kupfersalz mit Aceton gefällt. Es entstand ein Niederschlag von bläulichvioletten, langen, verfilzten Nadeln, die mit Aceton und Äther nachgewaschen und im Vakuum über Paraffinöl aufbewahrt wurden. Die wäßrige Lösung dieses Salzes reagierte gegen Kongopapier alkalisch und wurde durch Säuren auch grünblau aufgehellt. Sie gab aber in schwach salpetersaurer Lösung mit Mercuronitrat eine gelbe Fällung, Jod wurde nicht entfärbt. Sulfat war nicht nachweisbar. Silbernitratlösung gab erst eine weiße Fällung, die schnell schwarz wurde. Natronlauge veränderte die Farbe der Lösung nach tiefblau. Es war also bei der Acetonbehandlung ein reines Komplexsalz zu gewinnen. Bei der Behandlung mit Alkohol waren Thiosulfat und Sulfat als Zersetzungsprodukt entstanden. Durch Umkristallisieren aus wenig Wasser wurden die letzten Spuren Kaliumperchlorat entfernt. In trocknem Zustande ist das Salz äußerst beständig. Durch flüssige schweflige Säure wird es nicht gelöst, sondern unter Abscheidung eines braunen Körpers zersetzt.

Die Analyse, berechnet auf $Cu\text{-}C_4H_{16}N_4\text{-}S_4O_6$ ergab:

Berechnet:		Gefunden:	
3,95% H	15,50% Cu	14,40% Cu	3,7% H
11,77% C	31,43% S	30,4% S	11,1% C

$Cu : S = 1 : 4{,}1$; $C : H = 4 : 16{,}04$. Nach der Reaktion und der Analyse lag ein reines Kupferdiäthylendiamintetrathionat vor.

Nickeltetrathionat

Nickeltetrathionat ist von Kessler (l. c.) durch Umsatz von Bleitetrathionat mit Nickelsulfat als verhältnismäßig beständige Verbindung erhalten worden. Wir konnten bestätigen, daß dieses Salz haltbarer ist, als die anderen Schwermetallpolythionate und auch Alkohol gegenüber nicht die außerordentlich große Empfindlichkeit der anderen Salze zeigt. Der von Kessler angegebene Darstellungsweg ist aber umständlich und wenig ergiebig, zumal Bleitetrathionat als Ausgangsprodukt sehr zersetzlich ist. Deshalb stellten wir das Salz nach unserem Verfahren her. 11,4 g $Ni(ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$ und 9,0 g Kaliumtetrathionat wurden in wäßriger Lösung zusammengegossen und der feste Eindampfrückstand mit Alkohol behandelt. Die filtrierte, eingedampfte alkoholische Lösung hinterließ ein festes Salz, das, unter Äther zerrieben, sich zu einem staubfeinen, hellgrünen und beständigen Pulver entwässern ließ, das über Paraffinöl aufbewahrt wurde.

Nickeltetrathionat ist an der Luft zerfließlich und gibt mit Mercuronitratlösung einen rein gelben Niederschlag. Es ist in Alkohol, Aceton und Wasser leicht löslich. Natronlauge fällt Nickelhydroxyd aus. Die wäßrige Lösung des Salzes ist lange unzersetzt beständig, analog wie die des Kupfertetrathionats. Die Analyse berechnet auf $NiS_4O_6 \cdot 7H_2O$ ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Ni	14,35%	14,18%
S	31,35%	31,20%

Ni : S = 1 : 4,03.

Nach den Analysen und Reaktionen lag reines Nickeltetrathionat vor.

Kobalttetrathionat

Kobalttetrathionat wurde aus 11,4 g Kobaltperchlorat $\cdot 7H_2O$ und 9,0 g Kaliumtetrathionat durch Zusammengießen der wäßrigen Lösungen dargestellt. Der Eindampfrückstand wurde wie Nickeltetrathionat weiter behandelt und ließ sich unter Äther zu einem feinen rosaroten Pulver entwässern.

Kobalttetrathionat ist in trockenem Zustande beständig. An der Luft ist es zerfließlich und gibt mit Mercuronitratlösung eine gelbe Fällung. Natronlauge fällt blaues Kobalthydroxyd. Die wäßrige Lösung ist ebenso wie die des Nickeltetrathionates unzersetzt beständig. Das ätherfeuchte Salz ergab ein Verhältnis: Co : S = 1 : 4,07. Es lag reines Kobalttetrathionat vor.

Zinktetrathionat

Zinktetrathionat ist bisher nur in saurer Form dargestellt worden.[1]) Über ein normales Zinktetrathionat liegen keine Angaben in der Literatur vor. Es wurde versucht, das normale Zinktetrathionat darzustellen, was auch nach vielen vergeblichen Versuchen gelungen ist. Zinktetrathionat ist in trockenem Zustande ein beständiges, aber gegen geringe Mengen Wasser äußerst empfindliches und leicht zersetzliches Salz, das bei stärkerer Erwärmung sofort unter Abgabe schwefliger Säure zerfällt. Man erhält das Salz durch Umsatz der wäßrigen Lösungen von 11,1 g Zinkperchlorat und 9,0 g Kaliumtetrathionat. Die abfiltrierte Lösung darf aber bei nicht höherer Temperatur als 27° eingedampft werden, da sonst augenblicklich die Zersetzung beginnt. Der Eindampfrückstand wurde mit Aceton herausgelöst, und sofort, weil auch in diesem Lösungsmittel schnelle Zersetzung möglich ist, in einen großen Über-

[1]) T. H. Curtius u. F. Henkel, l. c.

schuß von Benzol filtriert, aus dem das Zinktetrathionat als erstarrender, weißer, öliger Kristallbrei ausfällt, der sich unter Äther zu einem feinkristallinen, weißen Pulver entwässern läßt. In trockenem Zustande ist Zinktetrathionat beständig. In Aceton und Wasser ist das Salz leicht löslich. Die wäßrige Lösung gibt normale Tetrathionatreaktionen. Eine Analyse des ätherfeuchten Salzes ergab das Verhältnis: Zn : S = 1 : 4,2. Nach der Analyse und den Reaktionen lag reines Zinktetrathionat vor.

Saures Zinktetrathionat

Bereits Curtius und Henkel (l. c.) beschreiben ein von ihnen dargestelltes saures, aber nicht genau definiertes Zinktetrathionat. Seitdem sind aber keine weiteren Versuche mehr zur Nachprüfung dieser Angaben ausgeführt worden. Die Existenz des Salzes wird für zweifelhaft gehalten.[1]) Es galt daher die Frage der sauren Tetrathionate zu klären.

Aus 12,4 g $K_2S_5O_6$ und 6,0 g Weinsäure wurde eine wäßrige Tetrathionsäurelösung hergestellt, die mit den stöchiometrisch berechneten 7,4 g $Zn(ClO_4)_2 \cdot 7H_2O$ versetzt wurde. Die filtrierte Lösung ließ sich bei 37°C bis zur Trockene eindampfen, ohne daß Zersetzungserscheinungen bemerkbar wurden. Das normale Salz wäre unter diesen Bedingungen längst zerfallen. Der Eindampfrückstand löste sich in Alkhol größtenteils auf und wurde sofort in Benzol filtriert. Dabei schied sich saures Zinktetrathionat als weißes Öl ab, das an der Luft kristallin erstarrte. Das Öl selbst ließ sich unter Äther zu einem feinkristallinen Pulver entwässern, das in trockenem Zustand beständig war.

Saures Zinktetrathionat ist in Alkohol, Aceton und Wasser löslich. Die wäßrige Lösung gibt reine Tetrathionatreaktionen. Sulfat ist nicht nachweisbar. Natronlauge verursacht keine Schwefelausscheidungen, wie Curtius und Henkel (l. c.) beobachtet haben wollen. Es wird durch NaOH nur Zinkhydroxyd ausgeschieden, das sich in überschüssiger Natronlauge wieder klar auflöst. In feuchtem Zustand ist das Salz schnell zersetzlich und zerfällt unter Abgabe von schwefliger Säure. Im Rückstand sind Sulfat und Schwefel nachzuweisen. Die wäßrige Lösung des kristallisierten Salzes reagiert gegen Lackmus stark sauer.

Die Analyse des ätherfeuchten Salzes ergab ein Verhältnis: Zn : S = 1 : 7,85. Die Reaktionen zeigen in Übereinstimmung mit der Analyse, daß saures Zinktetrathionat vorliegt.

[1]) Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie Bd. Zn, S. 243.

Mangantetrathionat

Mangantetrathionat ist wie Zinktetrathionat ein äußerst empfindliches Salz, das nur im absolut trockenen Zustande vollkommen beständig ist. Es zerfällt in alkoholischer Lösung und gibt dann mit Mercuronitratlösung eine schwarze Fällung.

Die aus 12,0 g $Mn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ und 10,0 g Kaliumtetrathionat erhaltene Reaktionslösung wurde bei 27° zur Trockene verdampft und der Eindampfrückstand mit Aceton herausgelöst. Um die im Lösungsmittel stattfindende, langsame Zersetzung zu vermeiden, wurde die Lösung sofort in Benzol filtriert, in dem sich das Salz als schwach rosafarbener Kristallbrei abschied. Es ließ sich unter Äther zu einem feinen, fast weißen Pulver entwässern, das in trockenem Zustande beständig war. Mangantetrathionat ist in Aceton und Wasser klar löslich und gibt mit Mercuronitratlösung einen rein gelben Niederschlag. Sulfat war nicht nachweisbar. Durch Natronlauge wird alles Mangan als Hydroxyd gefällt. Die Analyse berechnet auf $MnS_4O_6 \cdot 5H_2O$ ergab:

	Berechnet:	Gefunden:
Mn	14,87%	14,92%
S	34,73%	35,09%

Silbertetrathionat

Der Darstellungsversuch des Silbertetrathionates verlief ebenso ergebnislos wie der des Silberpentathionates. Beim Zusammengießen der wäßrigen Lösungen von 4,1 g Silberperchlorat und 3,0 g Kaliumtetrathionat entstand zuerst ein voluminöser weißer Niederschlag, der innerhalb kurzer Zeit über gelb und braun in schwarz überging. Bei Ausschluß des Tageslichtes verlief die Zersetzung mit derselben Geschwindigkeit. Die überstehende Lösung des zersetzten Silbersalzes reagierte schwefelsauer. Nach dem Neutralisieren und Digerieren mit Kaliumcyanid verblieb in der klaren Lösung Kaliumperchlorat.

Obwohl freies Silbertetrathionat eine noch größere Unbeständigkeit zeigt als Kupfertetrathionat, wurde der Versuch unternommen, ein beständiges Silberdiäthylendiamintetrathionat darzustellen. In 16,0 g einer wäßrigen 10%igen Äthylendiaminlösung wurden 3,0 g Kaliumtetrathionat gelöst und mit einer wäßrigen Lösung von 4,1 g Silberperchlorat versetzt. Es trat wieder eine weiße Fällung ein, die schnell über braun in schwarz überging. Das komplexe Silbertetrathionat hatte sich also in Gegenwart von Wasser genau so schnell zersetzt, wie das normale Salz.

Wismuttetrathionat

Beim Zusammengießen der wäßrigen Lösungen von 3,5 g Kaliumtetrathionat und 7,0 g basischem Wismutperchlorat ($BiO \cdot ClO_4 \cdot H_2O$) fiel ein so voluminöser Niederschlag aus, daß man annehmen mußte, daß das etwa entstandene basische Wismuttetrathionat entsprechend dem Verhalten basischer Wismutverbindungen, in Wasser unlöslich sein würde. Es wurde deshalb zur Reaktionslösung freie Tetrathionsäure gesetzt. Sie führte die beabsichtigte Verminderung des ausgefallenen Niederschlages herbei. Das dann erhaltene, wasserklare Filtrat wurde mit überschüssigem Alkohol, in dem es nicht löslich ist, versetzt und der dabei ausgefallene Niederschlag abgesaugt und mit Alkohol-Äther nachgewaschen. Über Chlorcalcium und Paraffinöl wird das Salz staubtrocken. Das Wismuttetrathionat war von rein weißer Farbe und in trockenem Zustande beständig. In Wasser löste es sich nicht auf, sondern erst nach Zusatz von verdünnten Säuren. Es gab reine Tetrathionatreaktionen. Wurde die wäßrige Aufschlämmung des Salzes, die gegen Lackmus sauer reagierte, gekocht, so wurde sie in ihrer Zusammensetzung immer basischer, bis zum Schluß reines Wismuthydroxyd zurückblieb, das beim Lösen in Salpetersäure mit Mercuronitratlösung keine Gelbfärbung mehr verursachte. Die angesäuerte, wäßrige Lösung des Salzes zersetzte sich beim Kochen unter Abscheidung von braunem Wismutsulfid. Kupfersulfatlösung veränderte die wäßrige Lösung beim Kochen nicht. Beim trockenen Erhitzen zerfiel das Wismutsalz unter Abgabe von Schwefel und schwefliger Säure. Im Rückstand war dann Sulfat nachzuweisen. Die Analyse ergab ein wasserfreies Wismuttetrathionat, dem wir die Formel

$$\begin{matrix} Bi = S_4O_6 \\ >O \\ Bi = S_4O_6 \end{matrix}$$

zuschreiben möchten. Verhältnis: Bi : S = 2 : 8,28.

Salze der Trithionsäure

Allgemeines: Nach der Methode des Umsatzes der Kaliumpolythionate mit Perchloraten wurden auch Schwermetalltrithionate darzustellen versucht. Dabei zeigte sich jedoch eine Eigentümlichkeit. Der Umsatz verlief gemäß der Reaktionsgleichung quantitativ, aber die Analyse des erhaltenen festen Salzes ergab stets ein Atomverhältnis von Metall zu Schwefel, das unter dem geforderten, von 1 : 3 lag. Die Schwermetalltrithionate hatten also während der Darstellung bereits weiter reagiert und waren in Zersetzung übergegangen. Nur schnell im Vakuum eingedampfte Lösungen ergaben ein Verhältnis, das bei 1 : 3 lag, jedoch nie erreicht wurde.

Da wir erst an ein Versagen unserer Methode glaubten, wurde auf dieselbe Art Bariumtrithionat hergestellt, das aber bei der Analyse das richtige Verhältnis von 1 : 3 ergab. Damit war an und für sich die Brauchbarkeit des Darstellungsverfahrens erwiesen.

Die Aufklärung über die merkwürdigen Zersetzungserscheinungen der Trithionate gab das Verhalten einer wäßrigen Kupfertrithionatlösung.

Dieses Salz ist von den Kupferpolythionaten die leichtest zersetzliche Verbindung. Eine etwa 75 cm^3 betragende wäßrige Lösung, die mit 7,5 g Kupferchlorat und 5,5 g Kaliumtrithionat hergestellt war, wurde in einem offenen Becherglase sich selbst überlassen. Schon am nächsten Tage war eine Verfärbung der ursprünglich klar blauen Lösung in grün eingetreten, ohne daß jedoch eine Trübung vorhanden war. Am dritten Tage war die Lösung durch einen feinen gelben Körper getrübt, der sich am fünften Tage vollkommen als gelber kristallisierter[1]), mit wenigen schwarzen Stellen durchsetzter Niederschlag abgesetzt hatte. Die qualitative und quantitative Untersuchung ergab, daß der Niederschlag aus Cuprothiosulfat bestand, dem Spuren Cuprosulfid beigemischt waren.

Die über dem Cuprothiosulfat stehende klar blaue Lösung enthielt viel Sulfat und gab überraschenderweise mit Mercuronitratlösung die für Tetra- und Pentathionate charakteristische gelbe Fällung, während die ursprüngliche Lösung als Reaktion auf Trithionat eine tief schwarze Fällung verursacht hatte. Die weitere Untersuchung zeigte, daß aus dem Trithionat Tetrathionat gebildet worden war.

Dieses äußerst merkwürdige Verhalten des Kupfertrithionates veranlaßte uns, den Reaktionsverlauf der Zersetzung quantitativ zu verfolgen. Dabei konnte festgestellt werden, daß das Trithionat zu Schwefelsäure und Cuprithiosulfat zerfallen war, das sich unter Cuprothiosulfatabscheidung selbst zu Cupritetrathionat aufoxydiert hatte.

Der Reaktionsverlauf wird durch folgendes Schema veranschaulicht:

$$\text{I.}\quad 3\,CuS_3O_6 + 3\,H_2O = 3\,CuS_2O_3 + 3\,H_2SO_4$$
$$\text{II.}\quad 3\,CuS_2O_3 = CuS_4O_6 + Cu_2S_2O_3$$
$$\text{III.}\quad 3\,CuS_3O_6 + 3\,H_2O = CuS_4O_6 + Cu_2S_2O_3 + 3\,H_2SO_4.$$[2])

[1]) Dabei war ein von allen Beimengungen freies und nach der Analyse völlig reines, hexagonal kristallisierendes $Cu_2S_2O_3$ in Kristallen bis zu 5 mm Länge zu erhalten.

[2]) In einem verschlossenen Gefäß dauerte die Zersetzung der wäßrigen Kupfertrithionatlösung bedeutend länger und war oft erst nach 12—14 Tagen

Der Reaktionsverlauf konnte quantitativ bestätigt werden. Es gelang auch nebenbei das intermediär gebildete Cuprithiosulfat für kurze Zeit zu fassen.

Drei Analysen aliquoter Teile der Lösung ergaben jedesmal ein sehr genaues Molverhältnis von Tetrathionat zu Thiosulfat zu Sulfat wie 1 : 1 : 3. Es sind also aus drei Molen Trithionat ein Mol Tetrathionat, ein Mol Thiosulfat und drei Mole Sulfat gebildet worden.

Das eigenartige Verhalten des Kupfertrithionates war die Erklärung für den Zerfall der anderen Schwermetalltrithionate; alle Schwermetalltrithionate werden wie das Cu-Salz durch Wasser zu Sulfat und Thiosulfat zerlegt, nur mit dem Unterschied, daß sich die entstandenen Schwermetallthiosulfate nicht wie Cuprithiosulfat selbst zu Tetrathionaten weiter aufoxydieren können. Der Zerfall geht demnach vor sich nach:

$$\text{IV.}\quad MeS_3O_6 + H_2O = MeS_2O_3 + H_2SO_4.$$

Es war also nicht verwunderlich, daß aus den Schwermetalltrithionaten Thiosulfate geworden waren, die stets nahezu das Atomverhältnis 1 : 2 von Metall zu Schwefel ergaben.

Die Trithionatlösungen werden während des Zerfalls sauer. Da die in Freiheit gesetzte Trithionsäure selbst nicht beständig ist, wird ein einmal eingetretener Zerfall von selbst weiter verlaufen, bis nur noch Thiosulfat in der Lösung vorhanden ist. Aber auch auf dieser Stufe bleibt die Zersetzung nicht stehen. Die gebildete Schwefelsäure zerlegt das Thiosulfat sofort weiter unter Metallsulfidabscheidung und erneuter Bildung von Schwefelsäure. Dieser typische Zersetzungsverlauf konnte besonders am Zinktrithionat beobachtet werden, in dessen Eindampfrückstand nur noch Sulfid, Sulfat und freier Schwefel nachzuweisen waren.

Trotz der Zersetzlichkeit der Thiosulfate durch Schwefelsäure wurden in vielen Fällen jedoch thiosulfathaltige Salze erhalten. Z. B. ergab eine sehr schnell im Vakuum eingedampfte Kobalttrithionatlösung ein Verhältnis von Co: S, das über 1 : 2,5 lag, also ein Zeichen, daß noch unzersetztes Trithionat vorhanden war. In diesem Fall war durch den langsamen verlaufenden Zerfall nach

beendet. Statt des gelben Cuprothiosulfatniederschlages hatte sich ein schwarzer Niederschlag abgesetzt, der aus Cuprosulfid und Cuprisulfid zu gleichen Teilen bestand und durch Zersetzung des Cuprothiosulfates entstanden war. In der überstehenden klarblauen Lösung war jedoch das Verhältnis von Tetrathionat zu Sulfat wie 1 : 6. In diesem Fall ist der noch zu erörternde Zersetzungsverlauf verwickelter und entsprach einem Umsatz nach: $4CuS_3O_6 + 6H_2O = Cu_2S + CuS + CuS_4O_6 + 6H_2SO_4$.

Gleichung IV erst wenig Schwefelsäure entstanden, die einen quantitativ zersetzenden Einfluß auf das Thiosulfat auszuüben nicht imstande war. Beim Zink- und Mangantrithionat verlief die Zersetzung nach Gleichung IV bedeutend schneller als beim Kobalttrithionat. Es wurden dabei nur Zerfallsprodukte des Thiosulfats erhalten.

Die Zersetzung des Schwermetallthiosulfats konnte aber durch Zusatz des entsprechenden Schwermetallcarbonats zur eindampfenden Trithionatlösung vollständig verhindert werden, indem die entstehende Schwefelsäure sofort neutralisiert wurde. Die Zersetzung der Trithionatlösung selbst trat auch bei Anwesenheit von Carbonaten ein, da diese schwach alkalisch reagieren und die Aufspaltung des Trithionatsäuremoleküls durch Wasser noch befördern. Nach diesem Verfahren konnten zwar keine Trithionate aber analysenreine, bisher nicht bekannte, einfache Schwermetallthiosulfate erhalten werden.

Die Bestimmung der Oxydationsstufe des Schwefels ergab, daß Thiosulfate vorlagen. Die Anwesenheit eines anderen Polythionates, das das Verhältnis 1 : 2 erforderte hätte, also des Dithionates, war somit ausgeschlossen. Die Anwesenheit von Dithionat war aber sowieso sehr unwahrscheinlich, da Dithionate aus Trithionaten nur durch Oxydation entstehen können, während alkalische Zersetzung Trithionate quantitativ in Thiosulfat und Sulfat verwandelt.

Die dargestellten, neuen Schwermetallthiosulfate waren in Alkohol, Aceton und Acetophenon leicht löslich, sehr hygroskopisch und nur in absolut trockenem Zustand vollkommen beständig. In feuchtem Zustand zerfielen sie schnell. Beim Öffnen der die Salze enthaltenden Exsikkatoren trat dann SO_2 auf und im Rückstand war Sulfat nachzuweisen. In chemischer Hinsicht verhielten sich diese Thiosulfate äußerst merkwürdig, denn sie gaben nicht alle charakteristischen Reaktionen der Thiosulfate, sie entfärbten z. B. kein Jod. Sie entfärbten aber sofort die geforderte Jodmenge, sobald man das Metall mit NaOH abgeschieden und abfiltriert und danach das Filtrat mit Essigsäure schwach angesäuert hatte. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren wurde nur langsam Schwefel abgeschieden. Mit Mercuronitrat gaben sie eine tiefschwarze Fällung.

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die an CoS_2O_3 in Acetophenon ausgeführt wurde, ergab, daß dieses Thiosulfat einmolekular

ist. Man hat also, wenn man den Befund auf die anderen Schwermetallthiosulfate erweitern darf, einmolekulare Salze vorliegen. Infolge der Verschiedenheiten der Reaktionen gegen die bekannten Thiosulfate müssen wir die bisher ihrer Entstehung und den analytischen Ergebnissen nach neuen Thiosulfate als Salze einer isomeren Thioschwefelsäure auffassen. Diese kann keine freie SH-Gruppe enthalten, weil, wie der Oxydationsvorgang mit Jod an der gewöhnlichen Thioschwefelsäure zeigt, nur unmittelbar an ein Schwefelatom gebundener Wasserstoff mit Jod reagiert, wie es z. B. auch der Vorgang $H_2S + J_2 = 2HJ + S$ beweist. Eine solche Auffassung ist vielleicht berechtigt, da von der der Thioschwefelsäure sehr nahe stehenden schwefligen Säure Isomerieerscheinungen bekannt und experimentell bewiesen sind.[1])

Im folgenden werden die erhaltenen Salze einzeln beschrieben. An unzersetzten Trithionaten gelang es außer Bariumtrithionat nur ein komplexes Kupfertrithionat und ein basisches Wismuttrithionat zu erhalten.

Kupfertrithionat

Kupfertrithionat ist von den Kupferpolythionaten die leichtest zersetzliche Verbindung. Es ist uns nicht gelungen, ein beständiges Salz zu erhalten. Eine wäßrige Lösung des Salzes zersetzt sich, wie wir soeben zeigten, unter Cuprothiosulfatabscheidung und Schwefelsäurebildung zu Cupritetrathionat. Im Vakuum eingedampfte Lösungen verhielten sich ebenso. Selbst ein Zusatz von Kupfercarbonat war ohne Einfluß. Aus der ursprünglichen, das Trithionat enthaltenden Lösung war nach dem Eindampfen im Vakuum durch Extraktion des festen Rückstandes mit Alkohol oder Aceton und Eingießen der alkoholischen Lösung in Benzol ein blaues, öliges Produkt zu gewinnen, das mit Mercuronitrat die für Trithionate charakteristische schwarze Fällung gab. Aber das blaue Öl schied alsbald so viel gelbes Salz aus, daß es schien, als ob es erstarrte. Dabei wurde es gelbgrün. Schüttelte man jetzt das Öl mit Aceton, so ließ sich durch Eingießen der Acetonlösung in Benzol abermals ein blaues Öl gewinnen, das aber mit Mercuronitrat einen rein gelben Niederschlag gab.

Es hatte sich also in dem öligen, aus Kupfertrithionat entstandenen Cuprithiosulfat, das noch aus dem Eindampfrückstand

[1]) Vgl. z. B. F. Raschig, Schwefel und Stickstoffstudien S. 225 u. f. Über die Schwermetallthiosulfate werden wir genaueres nach Abschluß einer noch im Gange befindlichen Untersuchung berichten.

herauslösbar war, die Umsetzung zu Kupfertetrathionat unter Cuprothiosulfatabscheidung vollzogen. Das intermediär erhaltene Cuprithiosulfat entfärbte Jodlösung und schied ganz normal Cuprojodid aus. Das ausgefallene Cuprothiosulfat wurde mit Aceton ausgewaschen. Es war ein feines gelbes Pulver von cadmiumsulfidähnlicher Farbe.

Kupfer-diäthylendiamin-trithionat

Durch Einführung des Äthylendiamins in das Molekül der Trithionsäure ist es gelungen, ein komplexes Kupfertrithionat als ein beständiges Salz zu erhalten.[1]) Morgan und Burstall haben beim Ansäuern der wäßrigen Lösung des Salzes in der Kälte einen Sulfidniederschlag erhalten, den die Trithionate unter diesen Bedingungen nicht geben dürfen. Wir haben deshalb das Salz nach unserem Verfahren hergestellt und ein sehr reines Produkt erhalten, das diese Reaktion, die einer Verunreinigung durch Thiosulfat zugeschrieben werden muß, nicht gab. 4,0 g Kupferperchlorat und 3,0 g Kaliumtrithionat wurden in wäßriger Lösung zusammengegossen und zu der vom $KClO_4$ abfiltrierten Lösung unter Umrühren 16,0 g einer 10%igen wäßrigen Äthylendiaminlösung gesetzt. Die Farbe der Reaktionslösung schlug dabei nach rötlich-violett um. Durch Alkohol wurde das komplexe Kupfersalz in rötlich-violetten, seidigglänzenden, verfilzten Nadeln ausgefällt, und durch Umkristallisieren aus Wasser von den letzten Spuren $KClO_4$ befreit.

Die wäßrige Lösung des Salzes ist intensiv gefärbt und reagiert gegen Kongopapier deutlich alkalisch. Mit Säuren geht die Farbe der Lösung in grünblau über; die angesäuerte Lösung erscheint beständig und gibt in der Kälte keinen Sulfidniederschlag, wie ihn Morgan und Burstall (l. c.) beobachtet haben, deren Produkt Thiosulfat enthielt. Erst in der Siedehitze tritt dieser, für die Trithionate charakteristische Niederschlag auf. Eine schwach salpetersaure Lösung gibt mit Mercuronitrat eine schwarze Fällung und mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag, der schnell über gelb und braun in schwarz übergeht. $BaCl_2$ verursacht in der Kälte keinen Niederschlag, erst in der Siedehitze tritt ein weißer Niederschlag auf. Jodlösung wird nicht entfärbt. NaOH verändert die Farbe der Lösung in tiefblau. Das trockene Salz ist beständig. Flüssige SO_2 löst das Salz nicht, sondern zersetzt es unter Abscheidung eines braunen Körpers. Die Analyse ergab berechnet auf $CuC_4H_{16}N_4S_3O_6$:

[1]) G. T. Morgan u. F. H. Burstall, l. c.

	Gefunden:	Berechnet:
Cu	16,23%	16,91%
S	25,41%	25,58%
C	12,69%	12,77%
H	4,02%	4,29%

als molekulare Verhältnisse: Cu : S = 1 : 3,1, C : H = 4 : 16,3.

Nickeltrithionat und Nickelthiosulfat

Nickeltrithionat war eins der von uns zuerst hergestellten Trithionate, an denen wir die eigenartigen Zersetzungserscheinungen der Trithionate beobachten konnten. Zwecks Herstellung wurden die wäßrigen Lösungen von 11,0 g Kaliumtrithionat und 15,0 g Nickelperchlorat zusammengegossen und die Lösung im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde mit Alkohol ausgezogen. Die alkoholische Lösung wurde filtriert, zur Trockene eingedampft und der Salzrückstand mit Äther nachbehandelt. Das erhaltene Salz war an der Luft zerfließlich und gab in der Analyse ein Atomverhältnis Ni : S = 1 : 2,5 entgegen dem erwarteten Verhältnis 1 : 3 der Trithionate. Es hatte also ein Teil des Trithionats bereits eine Veränderung erlitten. Der gleiche Versuch wurde noch einmal angesetzt, aber das Trithionat unter Nickelcarbonatzusatz zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde wie das erstemal mit Alkohol extrahiert, die alkoholische Lösung vom Sulfat und Carbonat abfiltriert und eingedampft. Das mit Äther nachbehandelte Salz hatte eine grüne Farbe, war an der Luft zerfließlich und gab bei der Analyse ein Verhältnis Ni : S = 1 : 1,94. Aus dem Trithionat hatte sich also analog den Erscheinungen am Kupfersalz Thiosulfat gebildet. Die wäßrige Lösung des Salzes gab wie die Thiosulfate mit Mercuronitrat einen schwarzen Niederschlag. Beim Erwärmen zersetzte sich die Lösung nicht. Erst bei Säurezusatz wurde langsam Schwefel ausgeschieden. Jodlösung wurde aber nicht entfärbt.

Nach den Reaktionen und dem gefundenen Verhältnis Ni : S = 1 : 1,94 lag ein reines NiS_2O_3 vor. Dieser Befund wird durch die Bestimmung der Oxydationsstufe des Schwefels gestützt, die wir zwar nicht am Nickelsalz, sondern an dem auf dieselbe Weise hergestellten Kobaltsalz vornahmen.

Die wäßrige Lösung von Nickeltrithionat ist in gewissen Grenzen beständig und zeigt nicht die am Kupfertrithionat beobachtete Zersetzlichkeit. Beispiel: Eine Nickeltrithionatlösung wurde in einem offenen Becherglase sich selbst überlassen und war nach 6 Tagen noch nicht zerfallen. Sie war klar geblieben und gab mit Mercuro-

nitrat einen schwarzen Niederschlag. Jodlösung wurde nicht entfärbt. Sulfat war aber nachweisbar, also ein Zeichen, daß die Zersetzung des Trithionats in Thiosulfat begonnen hatte.

Kobalttrithionat und Kobaltthiosulfat

Die Salze wurden wie die entsprechenden Nickelverbindungen aus 11,0 g Kaliumtrithionat und 15,0 g Kobaltperchlorat dargestellt. Sie hatten dieselben Eigenschaften wie die Ni-Salze. Eine ohne Carbonatzusatz eingedampfte Reaktionslösung ergab bei der Analyse einen Wert für Co : S, der unter 1 : 3 lag. Das Kobalttrithionat war also auch zum Teil zerfallen. Erst bei Carbonatzusatz wurde das genaue Verhältnis der Thiosulfate von 1 : 2 erreicht.

Kobaltthiosulfat ist von rosenroter Farbe, löst sich in Alkohol, Aceton, Acetophenon und Estern leicht auf. Es ist an der Luft zerfließlich. In vollkommen trockenem Zustande ist es beständig. An der Luft tritt durch Feuchtigkeit rasch Zersetzung ein, die sich durch Abgabe schwefliger Säure und in Gegenwart von Sulfat bemerkbar macht. In flüssiger schwefliger Säure ist das Salz unlöslich. Die wäßrige Lösung entfärbt kein Jod. Mercuronitratlösung verursachte eine schwarze Fällung und Kupfersulfat gab in der Hitze einen braunschwarzen Niederschlag.

Ohne Carbonatzusatz eingedampftes Salz ergab ein Verhältnis: Co : S = 1 : 2,66; mit Carbonat eingedampftes Salz ein Verhältnis: Co : S = 1 : 2,12 statt 1 : 2 für Thiosulfat.

Um feststellen zu können, ob ein reines Thiosulfat in der Verbindung vorlag, wurde eine Bestimmung der Oxydationsstufe des Schwefels in der von Bunsen angegebenen Apparatur vorgenommen.

Oxydationsstufe: gefunden 3,7; berechnet für Thiosulfat 4,0.

Es lag also ein Thiosulfat vor.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde in Acetophenon vorgenommen. 0,0956 g des Salzes ergaben in 32,4918 g Acetophenon gelöst eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,087°.

Molekulargewicht: berechnet 171; gefunden 189,9.

Zinktrithionat und Zinkthiosulfat

Fordos und Gélis[1]) stellten fest, daß Zinktrithionat ein sehr schnell zersetzlicher Körper sein muß. Als wir die aus 5,5 g Kaliumtrithionat und 7,2 g Zinkperchlorat erhaltene Lösung nach dem Filtrieren eindampften, hinterblieb nur Sulfat, Sulfid und freier

[1]) M. J. Fordos u. A. Gélis, Compt. rend. **16** (1843), 1070.

Schwefel. Das durch die Zersetzung aus dem Trithionat entstandene Thiosulfat war, wie wir von dem Verhalten des Kupfersalzes her wissen, durch die gleichzeitig auftretende Schwefelsäure zersetzt worden. Erst als etwa 5,0 g Zinkcarbonat der eindampfenden Lösung zugesetzt wurde, war es möglich, ein unzersetztes Zinkthiosulfat zu erhalten. Aus dem Eindampfrückstand der Reaktionslösung wurde das Salz durch Aceton herausgelöst und die acetonische Lösung in Benzol filtriert. Das ausgefallene weiße Öl ließ sich unter absolutem Äther zu einem weißen, hygroskopischen Pulver entwässern, das im Vakuum über Paraffinöl und Chlorcalcium trocken und geruchlos wurde.

Das Salz löst sich ohne Rückstand in Aceton auf, gibt in wäßriger Lösung mit Bariumchlorid keine Trübung, entfärbt keine Jodlösung und gibt mit Mercuronitratlösung einen schwarzen Niederschlag. Kupfersulfat verursachte in der Hitze eine braunschwarze Fällung. Durch geringe Feuchtigkeitsspuren zerfiel das Salz schnell unter Abgabe schwefliger Säure und Sulfatbildung. Das ätherfeuchte Salz zeigte ein Verhältnis: Zn : S = 1 : 2,18. Nach diesem Befunde und den Reaktionen lag reines Zinkthiosulfat vor.

Mangantrithionat und Manganthiosulfat

Die durch Zusammengießen der wäßrigen Lösungen von 7,0 g Manganperchlorat und 5,5 g Kaliumtrithionat erhaltene leicht zersetzliche Mangantrithionatlösung wurde nach den Erfahrungen gleich mit Carbonatzusatz im Vakuum eingedampft. Der feste Eindampfrückstand wurde mit Aceton digeriert und das nach Abdampfen der acetonischen Lösung erhaltene Salz mit Äther nachbehandelt. Das Salz wurde im Vakuum über Paraffinöl aufbewahrt. Es hatte eine schwach rosa Farbe und war an der Luft zerfließlich. In Aceton, Alkohol, Acetophenon und Estern löste es sich klar auf. In trockenem Zustande war das Salz beständig und gab alle charakteristischen Thiosulfatreaktionen. Jodlösung wurde aber nicht entfärbt. In feuchtem Zustande zerfiel das Salz unter Abgabe schwefliger Säure. Es war dann Sulfat im Rückstand nachweisbar. Das ätherfeuchte Salz ergab ein Verhältnis: Mn : S = 1 : 2,18. Nach den Reaktionen und dem Verhältnis Mn : S war das Salz ein reines Manganthiosulfat.

Silbertrithionat

Der Darstellungsversuch des Silbertrithionats verlief ebenso ergebnislos, wie die der anderen Silberpolythionate. 4,0 g Silberperchlorat und 2,7 g Kaliumtrithionat wurden in wäßriger Lösung zusammengegossen, wobei ein voluminöser Niederschlag ausfiel, der

in wenigen Sekunden über gelb und braun in schwarz überging. Der Ausschluß des Tageslichts veränderte das Resultat nicht. Das zuerst gebildete Silbertrithionat hatte sich in ähnlicher Weise wie die anderen Silberpolythionate zu Sulfid u. a. zersetzt. Bei Gegenwart von Silbercarbonat verlief die Zersetzung mit derselben Geschwindigkeit. Die überstehende Lösung des Reaktionsproduktes reagierte schwefelsauer. Nach dem Digerieren mit Kaliumcyanid verblieb in der nunmehr klaren Lösung nur noch das ausgefallene Kaliumperchlorat.

Wismuttrithionat

Zur Darstellung des Wismuttrithionats wurden in einer aus 15 g Weinsäure und 14 g Kaliumtrithionat hergestellten Trithionsäure 3 g Kaliumtrithionat gelöst und in eine wäßrige Lösung von 7 g Wismutperchlorat gegossen. Dabei entstand eine nicht ganz klare Lösung, die filtriert wurde.[1]) Das wasserklare, das Wismuttrithionat enthaltende Filtrat wurde sodann mit Alkohol versetzt, wobei das Wismutsalz ausfiel, abgesaugt und mit Alkohol und Äther nachbehandelt.

Das trockene Wismutsalz war von rein weißer Farbe, zerfiel aber an der Luft in feuchtem Zustand unter Braunfärbung. In trockenem Zustand war es unzersetzt beständig. In Wasser ist das erhaltene Wismuttrithionat nicht löslich. Beim Kochen zersetzt sich die Aufschwemmung in Wasser unter Braunfärbung. Verdünnte Säuren lösen das Salz klar auf. Diese Lösung zersetzte sich über Nacht beim Stehen an der Luft. Durch Kochen wird die Zersetzung unter Wismutsulfidabscheidung beschleunigt. Mercuronitratlösung verursacht eine tiefschwarze Fällung. Jodlösung wird nicht entfärbt. Sulfat war im Salz nicht nachweisbar. Erst in der Siedehitze trat mit $BaCl_2$ ein Niederschlag auf. Kupfersulfatlösung ergibt beim Kochen eine braunschwarze Fällung. Die wäßrige Aufschwemmung des Salzes reagiert gegen Lackmus sauer. Beim trockenen Erhitzen zerfällt Wismuttrithionat unter Abgabe von S und SO_2. Im Glührückstand ist Sulfat nachweisbar.

Nach den Reaktionen liegt ein Wismuttrithionat vor. Die Analyse ergibt ein Verhältnis: Bi : S = 2 : 3,3. Wir möchten für das Wismuttrithionat nachstehende Formel aufstellen:

$$\begin{matrix} Bi = O \\ > S_3O_6. \\ Bi = O \end{matrix}$$

[1]) Der Zusatz von Trithionsäure im Überschuß ist notwendig, weil sonst ein schwer lösliches, basisches Wismuttrithionat ausfällt.

Bemerkenswert ist, daß sich die Basizität der Wismutsalze nach den Stärken der Säuren richtet. Die stärkere Tetrathionsäure bildet das Salz:

$$\begin{matrix} Bi = S_4O_6 \\ >O \\ Bi = S_4O_6. \end{matrix}$$

Die schwächere Trithionsäure das Salz:

$$\begin{matrix} Bi = O \\ > S_3O_6 \\ B = O. \end{matrix}$$

Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren angegeben, mit dessen Hilfe Schwermetallpolythionate dargestellt werden können.

Setzt man die Kaliumpolythionate mit Silicofluoriden, Tartraten oder Perchloraten um, so fällt ein schwer lösliches Kaliumsalz aus, und in der Lösung verbleibt das gesuchte Schwermetallpolythionat.

Beim Durchprüfen der verschiedenen Verbindungen erwies sich der Umsatz mit den Perchloraten am geeignetsten, da diese Salze leicht löslich sind.

Der Zerfall der Schwermetallpolythionate in wäßriger Lösung ist auf Grund experimenteller Erfahrung eine verhältnismäßig nicht sehr schnell verlaufende Reaktion. Wenn man das Wasser bei der Darstellung möglichst schnell entfernt, kann man normale, reine Schwermetallsalze der Polythionsäuren herstellen.

Die Schwermetallpolythionate sind zersetzliche Körper, bei deren Darstellung es notwendig war, auch die letzten Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Es wurden von Co, Ni, Zn, Mn, Cu und Bi polythionsaure Salze als Beispiele dargestellt.

Die charakteristische Eigenschaft aller festen Schwermetallpolythionate, mit Ausnahme der Wismutverbindungen, ist, daß sie hygroskopisch sind und sich in organischen Lösungsmitteln z. B. Alkohol, Aceton, Acetophenon und verschiedenen Estern leicht lösen.

Da Penta- und Tetrathionsäure starke Säuren sind, war es möglich, definierte saure Salze der beiden Säuren darzustellen.

Verschiedene Salze der Polythionsäuren sind in festem Zustande nur kurze Zeit beständig. Auffallend dagegen ist die Beständigkeit ihrer wäßrigen Lösungen, was auf Einlagerung von Wasser als Komplexbildner in das Molekül zurückzuführen ist. Diese Ansicht wird

dadurch bestätigt, daß beständige, komplexe Schwermetallpolythionate mit Äthylendiamin, Pyridin und ähnlichen Verbindungen bekannt sind. Die Darstellungsvorschrift der komplexen Kupferdiäthylendiaminpolythionate ist verbessert worden.

Bei der Herstellung der Schwermetalltrithionate wird gezeigt, daß das Molekül der Trithionsäure durch Wasser in Thiosulfat und Sulfat aufgespalten wird. Durch Neutralisation der entstandenen Schwefelsäure mit Carbonaten war es möglich, bisher unbekannte, nicht komplexe reine Schwermetallthiosulfate darzustellen. Diese sind ebenfalls in organischen Lösungsmitteln löslich. Sie unterscheiden sich in ihren Reaktionen vom Natriumthiosulfat, denn sie entfärben kein Jod. Setzt man sie aber mit NaOH um, filtriert das Metallhydroxyd ab, so entfärbte die Lösung nach Ansäuern mit Essigsäure sofort die entsprechende Menge Jod. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Acetophenon ergab, daß sie einmolekular sind. Wir fassen sie als Salze einer isomeren Thioschwefelsäure auf. Die Oxydationsstufe des Schwefels in ihnen ist die des Thiosulfats.

Kupfertrithionat ist bei der Aufspaltung durch Wasser besonders bemerkenswert, weil einmal ein festes, reines kristallisiertes Cuprothiosulfat erhalten wird, und gleichzeitig durch die oxydierende Wirkung des Cupriions das intermediär auftretende Cuprithiosulfat zu Cupritetrathionat aufoxydiert wird.

Es wird der quantitative Verlauf der Reaktion festgestellt.

Meine Promotionsarbeit fertigte ich im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin unter Anleitung von Herrn Dr. v. Deines an. Herrn Prof. Bodenstein bin ich zu herzlichstem Dank für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse verpflichtet.

Lebenslauf

Ich, Erich Christoph, wurde geboren am 11. Februar 1909 zu Charlottenburg als 2. Kind des Stadtinspektors Wilhelm Christoph und seiner Ehefrau Margarete geborenen Wofler. Ich bin evangelischen Bekenntnisses. Von Ostern 1915 bis Ostern 1924 besuchte ich die Herderschule, Reformrealgymnasium zu Charlottenburg-Westend. Nach bestandenem Einjährigen-Examen besuchte ich anschließend die Leibniz-Oberrealschule in Charlottenburg bis Ostern 1927, an der ich meine Abiturientenprüfung bestand. Zu Beginn des Sommersemesters 1927 ließ ich mich an der Universität Berlin immatrikulieren und bei der philosophischen Fakultät einschreiben. Ich begann zuerst das Studium für die Studienratslaufbahn. Während meines chemischen Praktikums entschloß ich mich, das Chemiestudium zu ergreifen. Am 17. November 1930 bestand ich das 2. chemische Verbandsexamen.

Meine Lehrer waren die Herren p. t.: Marckwald, Bodenstein, Riesenfeld, Nernst, Eggert, Schlenk, Wehnelt, Leuchs, Caspari, Günther, Köhler, Dessoir.